



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000353467 A**(43) Date of publication of application: **19.12.00**

(51) Int. Cl.

**H01J 9/02**  
**C01B 31/02**  
**C23C 16/26**

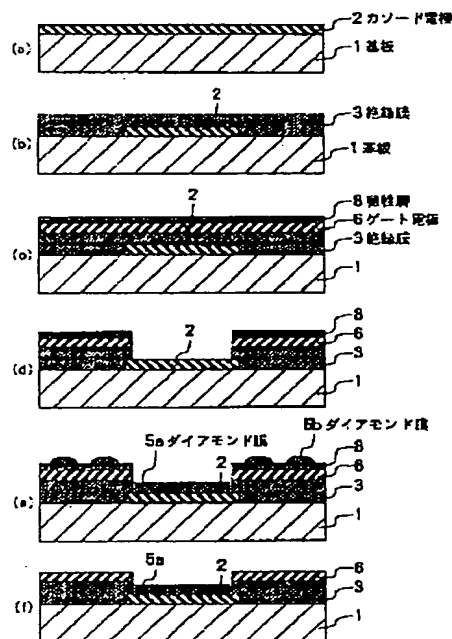
(21) Application number: **2000066668**(22) Date of filing: **10.03.00**(30) Priority: **09.04.99 JP 11102218**(71) Applicant: **NEC CORP**(72) Inventor: **TAKEMURA HISASHI**  
**YOSHIKI MASAYUKI**(54) **MANUFACTURE OF COLD CATHODE DEVICE**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method for selectively forming a continuous carbon material film on a cathode electrode in a cold cathode device having an emitter made of the carbon material film.

**SOLUTION:** This cold cathode device is constituted of a cathode electrode 2, a carbon material film formed on the cathode electrode 2, and a gate electrode 6 having an opening. At least the cathode electrode 2 exposed in the opening of an insulating film 3 is covered with a selectively continuous carbon material film 5a, a sacrificial layer 8 having a low growth start speed is formed in the region other than the cathode electrode 2 exposed in the opening of the insulating film 3, and a discontinuous carbon material film 5b is formed. The unnecessary carbon material film 5b is easily liftoff-removed, and the continuous carbon material film 5a can be simply formed on the cathode electrode 2.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-353467

(P2000-353467A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B 4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 K 0 3 0
			1 0 1 F
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-66668 (P2000-66668)  
 (22) 出願日 平成12年3月10日 (2000. 3. 10)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-102218  
 (32) 優先日 平成11年4月9日 (1999. 4. 9)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

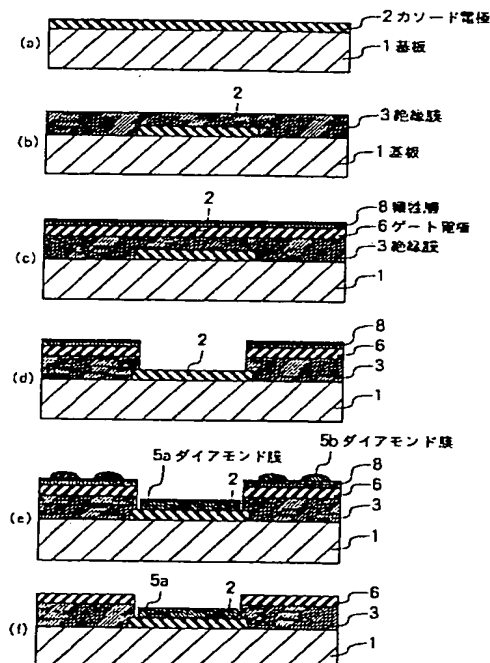
(71) 出願人 000004237  
 日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目7番1号  
 (72) 発明者 武村 久  
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
 式会社内  
 (72) 発明者 吉木 政行  
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
 式会社内  
 (74) 代理人 100096231  
 弁理士 稲垣 清  
 Fターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CB08 CC06  
 4K030 AA10 BA27 BA28 FA01 FA10  
 JA06 JA09 JA10

(54) 【発明の名称】 冷陰極装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボン材料膜より成るエミッタを有する冷陰極装置において、カソード電極上に連続膜よりなるカーボン材料膜を選択的に形成する製造方法を提供する。

【解決手段】 カソード電極と、カソード電極上に形成されたカーボン材料膜と、開口を有するゲート電極よりなる冷陰極装置において、少なくとも絶縁膜3の開口に露出したカソード電極2上を選択的に連続的なカーボン材料膜5aで覆うとともに絶縁膜の開口に露出したカソード電極上以外の領域は成長開始速度が遅い犠牲層8を形成することにより、非連続なカーボン材料膜5bが形成される。これにより、容易に不要なカーボン材料膜はリフトオフ除去され、簡便に連続的なカーボン材料膜をカソード電極上に形成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソード電極と、前記カソード電極上に形成された電子放出材料と、前記電子放出材料上に開口を有するゲート電極よりなる冷陰極装置の製造方法であって、少なくとも前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上に、選択的に、連続的な電子放出材料を覆う工程を有することを特徴とする冷陰極装置の製造方法。

【請求項2】 カソード電極と、前記カソード電極上に形成された電子放出材料と、前記電子放出材料上に開口を有するゲート電極よりなる冷陰極装置の製造方法であって、少なくとも前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上に、選択的に、連続的な電子放出材料を覆うとともに、前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上以外の領域は非連続な電子放出材料が形成される工程を有することを特徴とする冷陰極装置の製造方法。

【請求項3】 前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上以外の前記非連続な電子放出材料が形成される領域に前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上よりも前記電子放出材料の成長開始速度が遅い犠牲層を形成する工程を有することを特徴とする請求項2記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項4】 前記非連続な電子放出材料が形成される領域の表面層よりも前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上に前記電子放出材料の成長開始速度が速い表面層を形成する工程を有することを特徴とする請求項2記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項5】 前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上以外の前記非連続な電子放出材料が形成される領域に前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上よりも前記電子放出材料の成長開始速度が遅い犠牲層を形成する工程を有し、かつ、前記非連続な電子放出材料が形成される領域の表面層よりも前記絶縁膜の開口に露出した前記カソード電極上に前記電子放出材料の成長開始速度が速い表面層を形成する工程を有することを特徴とする請求項2記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項6】 前記電子放出材料がカーボンを主成分とする材料であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項7】 前記電子放出材料がダイヤモンドあるいはダイヤモンドライクカーボンであることを特徴とする請求項6記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項8】 前記電子放出材料の形成に熱フィラメントCVDを用いることを特徴とする請求項7記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項9】 前記熱フィラメントCVD成膜時の $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比を50%~70%、ガス圧を665~1330Pa、成長時の基板温度を400℃から650℃とすることを特徴とする請求項8記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項10】 前記熱フィラメントCVD成膜時のC

$\text{H}_2$ 流量比を5%以下、ガス圧を2000~3300Pa、成長時の基板温度を800℃から900℃とすることを特徴とする請求項8記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項11】 前記電子放出材料がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項6記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項12】 前記電子放出材料の形成にプラズマCVDを用いることを特徴とする請求項11記載の冷陰極装置の製造方法。

【請求項13】 前記カソード電極上に触媒金属を形成する工程と、前記触媒金属上に形成された前記絶縁膜に開口を形成する工程を有することを特徴とする請求項12記載の冷陰極装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷陰極装置の製造方法に関し、特に電子を放出する平面状のカーボン、カーボンナノチューブあるいはダイヤモンドを主成分とするエミッタを有する冷陰極装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】冷陰極装置はエミッタに電界をかけることにより、真空中に電子を放出することができる熱カソードに代わる電子銃として、近年ディスプレイ応用などで注目されている。特に微小な形状を有するコーン形状のエミッタやエミッタとしてカーボン材料を用いる方法が注目されている。微小なコーン形状を有するエミッタは半導体素子の微細加工技術の進展によりミクロン以下の加工が可能になったことにより、容易に微小電子源を形成することが可能となったことによる。また、カーボン材料は例えばダイヤモンドは硬度が高いこと、化学的に安定で有ること、さらには伝導体表面のエネルギー準位が真空のエネルギー準位よりも低くなる負の電子親和力といった電子放出素子としては有利な特性も有している。負の電子親和力の特性を有しているとダイヤモンドの伝導体に電子が供給されダイヤモンド表面に電子が到達すると電子が真空中に放出させることが可能となる利点がある。また、近年はカーボンナノチューブをエミッタとして使用する方法も提案されてきている。カーボンナノチューブは微小な径を有するチューブ形状であることから、微小な先端曲率と高アスペクト比という電界放出に有利である。

【0003】そこで、これまでもエミッタ材料としてカーボン材料・ダイヤモンドを利用する技術が提案されてきている。ダイヤモンドよりなるエミッタを有する冷陰極をバターンニングされたカソード電極上に形成する製造方法は例えば特開平10-40805号公報に開示されている。

【0004】図5(a)から(f)はこの従来例の工程順断面図である。まず図5(a)に示すように、シリコ

ンあるいは石英よりなる基板1上に例えば金属材料よりなるカソード電極2を堆積する。次に図5(b)に示すように、カソード電極2を所望の配線パターンに通常のフォトリソグラフィ技術で加工する。ついでシリコン酸化膜などよりなる絶縁層3を堆積する。次に図5(c)に示すように、絶縁層3上にレジスト膜を塗布しフォトリソグラフィによりレジスト4をパターンニングし、このレジスト4をマスクとして絶縁膜3をエッチング除去しカソード電極上に開口を形成する。次に図5(d)に示すように、例えば平均粒径が0.02 $\mu$ mのダイヤモンド10粒子を分散させた溶液を塗布し乾燥させダイヤモンド粒子層9を形成する。次に図5(e)に示すように、レジスト4を除去することにより、レジスト上のダイヤモンド粒子層がリフトオフ除去され、絶縁膜3の開口に露出したカソード電極2上に $5 \times 10^{10}$ 個/cm<sup>2</sup>～ $5 \times 10^{11}$ 個/cm<sup>2</sup>程度の粒子密度のダイヤモンド粒子層9が残った形状が得られる。次にマイクロ波プラズマCVD法などの方法によりダイヤモンド粒子層9上にダイヤモンド10を形成する。この工程で、0.02 $\mu$ m程度の粒径のダイヤモンド粒子層9は0.2～0.5 $\mu$ mの粒径のダイヤモンド7に成長し交換される。さらに絶縁層3上にアルミニウムなどのゲート電極6を選択的に形成しダイヤモンド粒よりなるエミッタを有する冷陰極が形成される(図5(f))。

【0005】上述した説明ではダイヤモンド形成後にゲート電極を形成する方法を示したが、引例にはゲート電極形成後にダイヤモンド粒子層を形成する方法についても示されている。このように上記方法は、簡便にカソード電極上に選択的にダイヤモンドよりなるエミッタを形成することが可能である利点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来技術の第1の問題点は、形成されたダイヤモンドよりなるエミッタが連続膜でなく粒子状に限定され、ダイヤモンド粒子密度を高くとることが必要となることである。これは粒子形状であるために余分な領域のダイヤモンド粒子がリフトオフされやすくなり選択的にカソード電極上に形成することは容易である。しかしその反面、連続膜が形成されないために十分なエミッション電流量を得るためにダイヤモンド粒子密度を高くとることが必要であり、また、そのために粒径のサイズも小さく限定する必要があった。これによりダイヤモンド粒子層形成工程における粒子密度向上技術が必要であるとともに、用意されるダイヤモンド粒子径の制御も精密である必要がありコストが上昇する問題もあった。

【0007】従来技術の第2の問題点は、ダイヤモンドの形状が粒であるために、放出された電子がカソード電極から垂直方向に放出されず、ある角度を持って放出されることである。これにより、エミッションが広がることがあった。これはダイヤモンドの粒形状にそってダイ

ヤモンド上の電位分布が形成されるために、電位面にそって垂直方向に電子は進むためである。従って、広がったエミッションを小さく制御する必要が生じゲート電極に加えビーム整形用電極を形成するなどの付加機能が必要となり、素子が複雑になるなどの問題が有った。

【0008】また、カーボンナノチューブではCVD法において触媒金属上に選択的にカーボンナノチューブを形成する方法では、触媒金属を選択的に予めゲート開口内のみ形成する方法が必要である。しかしながら、カソード電極上の触媒金属上の絶縁膜に開口を形成する際に、触媒金属が開口時の衝撃により絶縁膜側壁やゲート電極上に触媒金属が付着しカーボンナノチューブが必要領域以外に形成されるという問題が有った。

【0009】本発明は、前述した事情に鑑みてなされたもので、その目的はカソード電極上に連続的な電子放出材料、例えばダイヤモンド膜やダイヤモンドライクカーボン膜あるいはカーボンナノチューブなどよりなるエミッタを必要領域にのみ多数のエミッションポイントを有するように形成できエミッション特性を向上させ、低電圧で高電流のエミッションが得られる冷陰極装置の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために、下記(1)～(13)に示す本発明にかかる冷陰極装置の製造方法を提供する。

(1)カソード電極と、カソード電極上に形成された電子放出材料と、電子放出材料上に開口を有するゲート電極よりなる冷陰極装置の製造方法であって、少なくとも前記絶縁膜の開口に露出したカソード電極上に、選択的に、連続的な電子放出材料を覆う工程を有していることを特徴とする冷陰極装置の製造方法。

【0011】(2)カソード電極と、カソード電極上に形成された電子放出材料と、電子放出材料上に開口を有するゲート電極よりなる冷陰極装置の製造方法であって、少なくとも絶縁膜の開口に露出したカソード電極上に、選択的に、連続的な電子放出材料を覆うとともに、絶縁膜の開口に露出したカソード電極上以外の領域は非連続な電子放出材料を形成する工程を有することを特徴とする冷陰極装置の製造方法。

【0012】(3)絶縁膜の開口に露出したカソード電極上以外の非連続な電子放出材料が形成される領域に、絶縁膜の開口に露出したカソード電極上よりも電子放出材料の成長開始速度が遅い犠牲層を形成する工程を有することを特徴とする(2)の冷陰極の製造方法。

【0013】(4)絶縁膜の開口に露出したカソード電極上に、非連続な電子放出材料が形成される領域の表面層よりも絶縁膜の開口に露出したカソード電極上に電子放出材料の成長開始速度が速い表面層を形成する工程を有することを特徴とする(2)の冷陰極装置の製造方法。

【0014】(5) 絶縁膜の開口に露出したカソード電極上以外の非連続な電子放出材料が形成される領域に、絶縁膜の開口に露出したカソード電極上よりも電子放出材料の成長開始速度が遅い犠牲層を形成する工程を有し、かつ、非連続な電子放出材料が形成される領域の表面層よりも絶縁膜の開口に露出したカソード電極上に電子放出材料の成長開始速度が速い表面層を形成する工程を有することを特徴とする(2)の冷陰極の製造方法。

【0015】(6) 電子放出材料がカーボンを主成分とする材料であることを特徴とする(1)～(5)の冷陰極装置の製造方法。

【0016】(7) 電子放出材料がダイヤモンドあるいはダイヤモンドライクカーボンであることを特徴とする(6)の冷陰極装置の製造方法。

【0017】(8) 電子放出材料の形成に熱フィラメントCVDを用いることを特徴とする(7)の冷陰極装置の製造方法。

【0018】(9) 熱フィラメントCVD成膜時の $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比を50%～70%、ガス圧を665～1330 Pa Torr、成長時の基板温度を400℃から650℃とすることを特徴とする(8)の冷陰極装置の製造方法。

【0019】(10) 熱フィラメントCVD成膜時の $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比を5%以下、ガス圧を2000～3300 Pa Torr、成長時の基板温度を800℃から900℃とすることを特徴とする(8)の冷陰極装置の製造方法。

【0020】(11) 電子放出材料がカーボンナノチューブであることを特徴とする(6)の冷陰極装置の製造方法。

【0021】(12) 電子放出材料の形成にプラズマCVDを用いることを特徴とする(11)の冷陰極装置の製造方法。

【0022】(13) カソード電極上に触媒金属を形成する工程と、触媒金属上に形成された絶縁膜に開口を形成する工程を有することを特徴とする(12)の冷陰極装置の製造方法。

【0023】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

(第1の実施形態) 図1は第1の実施の形態の工程順の実施例を示す断面図である。図1(a)において、基板1として例えばガラス基板を用意する。基板はこれに限ったものではなく例えば絶縁膜で覆われたシリコン基板でも良い。この基板1の上にカソード電極2となる金属、例えばニッケル、白金、タングステン、クロム、銀、導電性のシリコンなどよりなる導電性の材料層を、例えば200nm厚にCVD法あるいはスパッタ法などの方法で形成する。

【0024】次いで、図1(b)に示すように、カソ

ド電極2を通常のフォトリソグラフィ法により加工し配線を形成し、例えばシリコン酸化膜よりなる絶縁膜3をCVD法により約1μm厚に形成する。絶縁膜はこの実施例ではシリコン酸化膜で説明しているが、これに限ったものではなく絶縁性の材料であれば他の無機材料でも有機材料でも限らず、膜厚も5μmから10μm以上でも構わない。

【0025】次に図1(c)に示すように、例えばタングステンをスパッタ法により約200nm厚に堆積し所望の配線形状にフォトリソグラフィ技術を用いて加工しゲート電極6を形成する。次に、例えばアルミナ膜やシリコン酸化膜などよりなる犠牲層8を約200nm膜厚に形成する。ここで犠牲層としてアルミナ膜やシリコン酸化膜を例にとって説明したが、これに限ったものではなくダイヤモンドや配線材料に対して選択的に除去できるものであれば良い。

【0026】次に図1(d)に示すように、通常のフォトリソグラフィ法を使用し、所定のカソード電極2上の犠牲層8とゲート電極6と絶縁膜3を異方性エッチングにより除去し、カソード電極上に開口を形成する。

【0027】次に図1(e)に示すように、例えば熱フィラメントCVD法によりダイヤモンド膜を形成する。この工程で形成条件を $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比が5%以下、ガス圧が2000～3300 Pa、成長時の基板温度を800℃から900℃とすることにより、図のようにカソード電極上には連続膜であるダイヤモンド膜5aが形成され犠牲層8上には不連続なダイヤモンド膜5bが形成される。ここではダイヤモンド膜を形成した条件を示したがCVD成長時の $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比が50%～70%、ガス圧が665～1330 Pa、成長時の基板温度を400度から650度とする事によりダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜をこのように形成することも可能である。なお、上記成長条件以外の成膜条件では、例えば高 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比、あるいは、高ガス圧の領域ではカソード電極上および犠牲層上ともに連続的な膜が形成され、例えば低温、低 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比、あるいは低ガス圧では成膜しないか、カソード電極上も不連続な膜が形成されるかして実用的な電子放出材料は得られない。

【0028】次に図1(f)に示すように、アルミナ膜よりなる犠牲層をリン酸溶液中でエッチング除去する。この工程で犠牲層9上のダイヤモンド膜5bはリフトオフされ除去される。これによりカソード電極上に連続膜よりなるダイヤモンド膜を有する冷陰極装置を形成することができる。

【0029】上述したように、エミッタ形成領域となるカソード電極上以外の領域をダイヤモンドの成膜形状が異なる犠牲層で覆うことにより、カソード電極上は連続膜で形成され、犠牲層上は分離した粒状のダイヤモンドを形成することができる。犠牲層上のダイヤモンドが粒

径となることにより犠牲層をエッチングする際の溶液がダイヤモンド粒径間から入りやすくなり、リフトオフのための犠牲層除去工程が容易となる利点がある。さらにカソード電極上のダイヤモンドは連続膜となるために従来の実施例のような粒子状のダイヤモンドよりも容易にエミッションポイントを増やすことができ高電流化が可能となる。さらにダイヤモンド表面が比較的平坦な平面構造で形成できるためにエミッションの広がりも低減することができる利点がある。

【0030】また、カソード電極としてニッケル、白金を表面に有するカソード電極を形成するとその触媒作用によりより容易に連続膜のダイヤモンドあるいはダイヤモンドライクカーボンを形成することが可能となる利点がある。さらには、電子放出素子であるダイヤモンド膜はゲート電極と絶縁膜の開口のカソード電極上に形成されるために、例えばカソード電極上の全面に形成され、絶縁膜下にもダイヤモンドが形成された場合に生じる絶縁膜中への電子の放出による絶縁膜の絶縁耐性の劣化も起こることもない。

【0031】（第2の実施形態）次に、本発明の第2の実施の形態について図面を参照して説明する。図2は第2の実施形態を示す工程順断面図である。図2（a）において、基板1として例えばガラス基板を用意する。基板はこれに限ったものではなく例えば絶縁膜で覆われたシリコン基板でも良い。この基板1の上にカソード電極2となる金属、例えばニッケル、白金、タングステン、クロム、銀、導電性のシリコンなどよりなる導電性の材料層を、例えば200nm厚にCVD法あるいはスパッタ法などの方法で形成する。

【0032】次いで、図2（b）に示すように、カソード電極2を通常のフォトリソグラフィ法により加工し配線を形成し、例えばシリコン酸化膜よりなる絶縁膜3をCVD法により約1μm厚に形成する。絶縁膜はこの実施例ではシリコン酸化膜で説明しているが、これに限ったものではなく絶縁性の材料で有れば他の無機材料でも有機材料でも限らず、膜厚も5μmから10μm以上でも構わない。

【0033】次に図2（c）に示すように、例えばタングステンをスパッタ法により約200nm厚に堆積し所望の配線形状にフォトリソグラフィ技術を用いて加工しゲート電極6を形成する。

【0034】次に、図2（d）に示すように、ゲート電極6と絶縁膜3にフォトリソグラフィ技術によりカソード電極2が露出する開口を形成する。その後、例えばアルミナ膜やシリコン酸化膜などよりなる犠牲層8を斜め方向からの蒸着法により約200nm膜厚に形成する。この工程では、露出したカソード電極上に犠牲層が堆積しない角度で蒸着を行うことにより、図のように、ゲート電極6の上表面と側面を覆うように犠牲層8を堆積する。ここで犠牲層としてアルミナ膜やシリコン酸化膜を

例にとって説明したが、これに限ったものではなくダイヤモンドや配線材料に対して選択的に除去できるもので有ればよい。

【0035】次に図2（e）に示すように、例えば熱フィラメントCVD法によりダイヤモンド膜を形成する。この工程で形成条件を $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比が5%以下、ガス圧が2000～3300Pa、成長時の基板温度を800℃から900℃とすることにより、図のようにカソード電極上には連続膜であるダイヤモンド膜5aが形成され犠牲層8上には不連続なダイヤモンド膜5bが形成される。ここではダイヤモンド膜を形成した条件を示したがCVD成長時の $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比が50%～70%、ガス圧が665～1330Pa、成長時の基板温度を400℃から650℃とすることによりダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜をこのように形成することも可能である。

【0036】次に図2（f）に示すように、アルミナ膜よりなる犠牲層8をリン酸溶液中でエッチング除去する。この工程で犠牲層8上のダイヤモンド膜5bはリフトオフされ除去される。これによりカソード電極上に連続膜よりなるダイヤモンド膜を有する冷陰極装置を形成することができる。

【0037】上述のように、エミッタ形成領域となるカソード電極上以外の領域をダイヤモンドの成膜形状が異なる犠牲層で覆うことにより、カソード電極上は連続膜で形成され、犠牲層上は分離した粒状のダイヤモンドを形成することができる。犠牲層上のダイヤモンドが粒径となることにより犠牲層をエッチングする際の溶液がダイヤモンド粒径間から入りやすくなり、リフトオフのための犠牲層除去工程が容易となる利点がある。これにより、従来の実施例のような粒子状のダイヤモンドよりも容易に選択性が高く保持されエミッションポイントを増やすことができ高電流化が可能となる。

【0038】さらにダイヤモンド表面が比較的平坦な平面構造で形成できるためにエミッションの広がりも低減することができる利点がある。

【0039】（第3の実施形態）次に、本発明の第3の実施の形態について図面を参照して説明する。図3は第3の実施形態を示す工程順断面図である。図3（a）において、基板1として例えばガラス基板を用意する。基板はこれに限ったものではなく例えば絶縁膜で覆われたシリコン基板でも良い。この基板1の上にカソード電極2となる金属、例えばニッケル、白金、タングステン、クロム、銀、導電性のシリコンなどよりなる導電性の材料層を、例えば200nm厚にCVD法あるいはスパッタ法などの方法で形成する。さらに、0.01μmから数μmの粒径のダイヤモンド粒子を付着させダイヤモンド粒子層9をカソード電極2上に形成する。

【0040】次いで、図3（b）に示すように、カソード電極2とダイヤモンド粒子層9を通常のフォトリソグ

ラフィ法により加工し配線を形成し、例えばシリコン酸化膜よりなる絶縁膜3をCVD法により約1 $\mu$ m厚に形成する。絶縁膜はこの実施例ではシリコン酸化膜で説明しているが、これに限ったものではなく絶縁性の材料で有れば他の無機材料でも有機材料でも限らず、膜厚も5 $\mu$ mから10 $\mu$ m以上でも構わない。

【0041】次に図3(c)に示すように、例えばタングステンをスパッタ法により約200nm厚に堆積し所望の配線形状にフォトリソグラフィ技術を用いて加工しゲート電極6を形成する。次に、例えばアルミナ膜やシリコン酸化膜などよりなる犠牲層8を約200nm膜厚に形成する。ここで犠牲層としてアルミナ膜やシリコン酸化膜を例にとって説明したが、これに限ったものではなくダイヤモンドや配線材料に対して選択的に除去できるもので有ればよい。

【0042】次に図3(d)に示すように、通常のフォトリソグラフィ法を使用し、所定のカソード電極2上の犠牲層8とゲート電極6と絶縁膜3を異方性エッチングにより除去し、カソード電極2及びその上のダイヤモンド粒子層9上に開口を形成する。

【0043】次に図3(e)に示すように、例えば熱フィラメントCVD法によりダイヤモンド膜を形成する。この工程で形成条件をCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>流量比が5%以下、ガス圧が2000~3300Pa、成長時の基板温度を800℃から900℃とすることにより、図のようにカソード電極上には連続膜であるダイヤモンド膜5aが形成され犠牲層8上には不連続なダイヤモンド膜5bが形成される。ここではダイヤモンド膜を形成した条件を示したがCVD成長時のCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>流量比が50%~70%、ガス圧が665~1330Pa、成長時の基板温度を400℃から650℃とする事によりダイヤモンドライカーボン(DLC)膜をこのように形成することも可能である。

【0044】次に図3(f)に示すように、アルミナ膜よりなる犠牲層をリン酸溶液中でエッチング除去する。この工程で犠牲層8上のダイヤモンド膜5bはリフトオフされ除去される。これによりカソード電極上に連続膜よりなるダイヤモンド膜を有する冷陰極装置を形成することができる。

【0045】上述のように、カソード電極2上にあらかじめダイヤモンド粒子層9を形成することにより、初期のダイヤモンド形成速度が速くなり連続膜を形成する事が容易となる。特に、本実施例のようにダイヤモンド成長前にカソード電極上に選択的にダイヤモンド粒子層を形成することによりカソード電極上への連続膜よりなるダイヤモンド膜の形成が短時間で可能となる。これにより、不要な領域へのダイヤモンド粒子の形成が薄くかつランダムに形成されることとなり、不要な領域へのダイヤモンドのリフトオフ除去は容易となる利点がある。なお、本実施例ではリフトオフのための犠牲層8を形成す

る方法を示したが、選択的にダイヤモンド粒子層9をカソード電極2の必要領域に選択的に形成する実施例では不必要な粒径のダイヤモンド膜5bの形成開始が遅くあるいは成長速度が遅くなるために、特にリフトオフ用の犠牲層を形成する必要はない。

【0046】(第4の実施形態)次に、本発明の第4の実施の形態について図面を参照して説明する。図4は第4の実施形態を示す工程順断面図である。図4(a)において、基板1として例えばガラス基板を用意する。基板はこれに限ったものではなく例えば絶縁膜で覆われたシリコン基板でも良い。この基板1の上にカソード電極2となる金属、例えばニッケル、白金、タングステン、クロム、銀、導電性のシリコンなどよりなる導電性の材料層を、例えば200nm厚にCVD法あるいはスパッタ法などの方法で形成する。さらに、0.01 $\mu$ mから数 $\mu$ mの膜厚の触媒金属膜10として例えばニッケルあるいはニッケルを含む合金膜をカソード電極2上に形成する。ここで、カソード配線を触媒金属材料で形成した場合には、触媒金属膜10を形成しなくても構わない。

【0047】次いで、図4(b)に示すように、カソード電極2と触媒金属膜10を通常のフォトリソグラフィ法により加工し配線を形成し、例えばシリコン酸化膜よりなる絶縁膜3をCVD法により約1 $\mu$ m厚に形成する。絶縁膜はこの実施例ではシリコン酸化膜で説明しているが、これに限ったものではなく絶縁性の材料で有れば他の無機材料でも有機材料でも限らず、膜厚も5 $\mu$ mから10 $\mu$ m以上でも構わない。

【0048】次に図4(c)に示すように、例えばタングステンをスパッタ法により約200nm厚に堆積し所望の配線形状にフォトリソグラフィ技術を用いて加工しゲート電極6を形成する。次に、例えばアルミナ膜やシリコン酸化膜などよりなる犠牲層8を約200nm膜厚に形成する。ここで犠牲層としてアルミナ膜やシリコン酸化膜を例にとって説明したが、これに限ったものではなく触媒金属膜10やゲート電極6に対して選択的に除去できるもので有ればよい。

【0049】次に図4(d)に示すように、通常のフォトリソグラフィ法を使用し、所定のカソード電極2上の犠牲層8とゲート電極6と絶縁膜3を異方性エッチングにより除去し、カソード電極2及びその上の触媒金属膜10上に開口を形成する。

【0050】次に図4(e)に示すように、例えばプラズマCVD法によりカーボンナノチューブ膜11を約1 $\mu$ mの長さの開口内に露出した触媒金属膜10上に選択的に成長する。次いで、犠牲層8をリン酸溶液中でエッチング除去する。この工程で図4(d)の絶縁膜3の開口時に触媒金属膜10がアタックされ基板上に飛散したとしても、飛散した触媒金属膜10aは犠牲層上に非連続的に付着することになる。従って、飛散した触媒金属膜10a上にカーボンナノチューブが成長したとして

も、不要な領域に成長したカーボンナノチューブは非連続的な形状となるために、犠牲層8は容易に除去でき、犠牲層8上のカーボンナノチューブも同時にリフトオフされる。これにより、エミッタとしてカーボンナノチューブを選択性良く形成した冷陰極を製造することが可能となる。

【0051】以上説明したように、本発明の実施形態によれば、連続膜よりなるダイヤモンドを選択的にカソード電極上に形成することにより、容易に高エミッションが得られる効果がある。これは、ダイヤモンド形成条件をカソード電極上とそれ以外の領域とで成長形状が異なるように設定し、カソード電極上では連続的に、それ以外の領域では不連続な膜となるようにし、かつ、ダイヤモンド膜を形成しない領域に犠牲層を形成して、不要領域をリフトオフ除去することにより可能となる。

【0052】また、連続膜よりなるダイヤモンドを形成することにより、ダイヤモンド上の形状は平坦なものになる。これにより、ダイヤモンドから放出された電子はほぼ垂直方向に放出されることとなり、電子軌跡の制御が容易になるという利点がある。

【0053】さらには、カソード電極上に予めダイヤモンド粒子層を形成することにより、ダイヤモンドの上面の形状は平坦なものになる。これにより、ダイヤモンドから放出された電子はほぼ垂直方向に放出されることとなり、電子の軌跡の制御が容易になるという利点がある。

【0054】さらには、カソード電極を予めダイヤモンドの粒子層とすることにより、ゲート電極開口部上のみダイヤモンドの連続膜を形成することが容易になる効果がある。これは、予めダイヤモンド粒子を形成した後、ダイヤモンドを成長すると、成長時間が早まり、成長速度も向上するからである。この効果はさらにカソード電極以外のダイヤモンドの形成を実質的に遅らせ、容易に選択的なダイヤモンド膜形成が可能となり、カソード電極以外への電子放出源となるダイヤモンド粒の形成を抑制することが可能となる効果も併せて発生する。

【0055】また、熱フィラメントCVD法を用い、 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比が5%以下、ガス圧が2000~3300Pa、成長時の基板温度を800℃から900℃とし、あるいは、 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比が50%~70%、ガス圧が665~1330Pa、成長時の基板温度を400℃から650℃として、ダイヤモンドあるいはダイヤモンドライクカーボンの成膜を行うことにより、カソード電極上に連続膜が形成され、それ以外の領域に非連続な膜が形成されやすくなる効果が顕著に得られる。これによって、より選択性のよい電子放出領域の形成が可能となる利点が得られる。

【0056】また、エミッタとしてカーボンナノチューブを用いる際において、カソード電極上に触媒金属膜を

形成し、絶縁膜の開口時にはゲート電極上に犠牲層を形成し、カーボンナノチューブをプラズマCVD法を用い選択的に形成することにより、カソード電極上には連続膜よりなるカーボンナノチューブが形成され、ゲート電極上の犠牲層上には非連続なカーボンナノチューブが形成されるために、用意にリフトオフされ選択性の良いカーボンナノチューブ層がカソード電極の所望領域に形成できる利点がある。

【0057】

- 10 【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、カソード電極と、カソード電極上に形成された電子放出材料と電子放出材料上に開口を有するゲート電極とを備えた冷陰極装置を製造するに当たり、カソード電極上に連続的な電子放出材料、例えばダイヤモンド膜あるいはダイヤモンドライクカーボン膜、またはカーボンナノチューブを形成し、さらに、所望のカソード電極上以外の領域へは非連続的に電子放出材料、例えばダイヤモンド膜あるいはダイヤモンドライクカーボン膜、またはカーボンナノチューブが形成されるようにし不要な領域の電子放出材料を選択性良く除去して、選択性の良いエミッションが得られ、エミッションポイントの増加、エミッション特性が向上して低電圧で高電流のエミッションを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態の冷陰極装置の製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態の冷陰極装置の製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

30 【図3】本発明の第3の実施の形態の冷陰極装置の製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

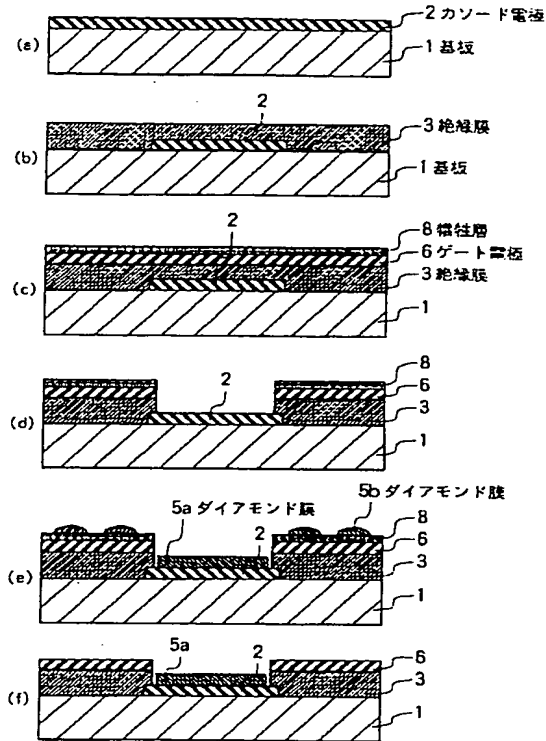
【図4】本発明の第4の実施の形態の冷陰極装置の製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

【図5】従来の冷陰極装置の製造工程の実施例を示す模式的断面図である。

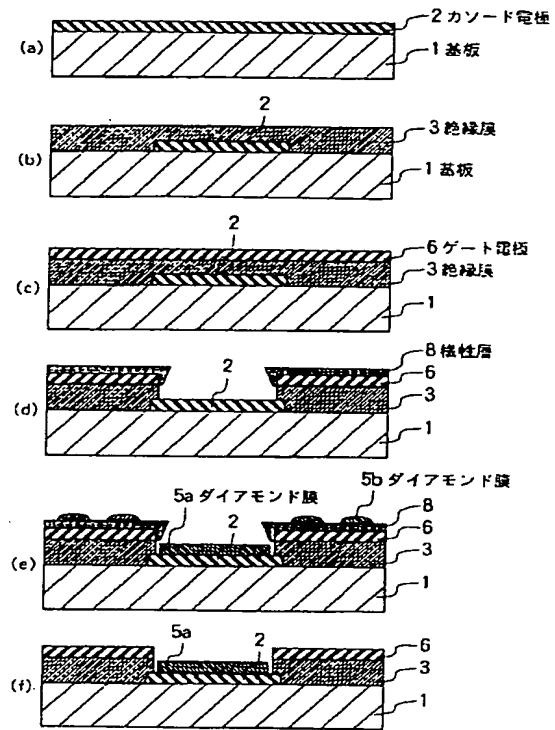
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 カソード電極
- 3 絶縁膜
- 4 レジスト
- 50 5 ダイヤモンド膜
- 5a ダイヤモンド膜
- 5b ダイヤモンド膜
- 6 ゲート電極
- 7 ダイヤモンド
- 8 犠牲層
- 9 ダイヤモンド粒子層
- 10 触媒金属膜
- 10a 触媒金属膜
- 11 カーボンナノチューブ膜

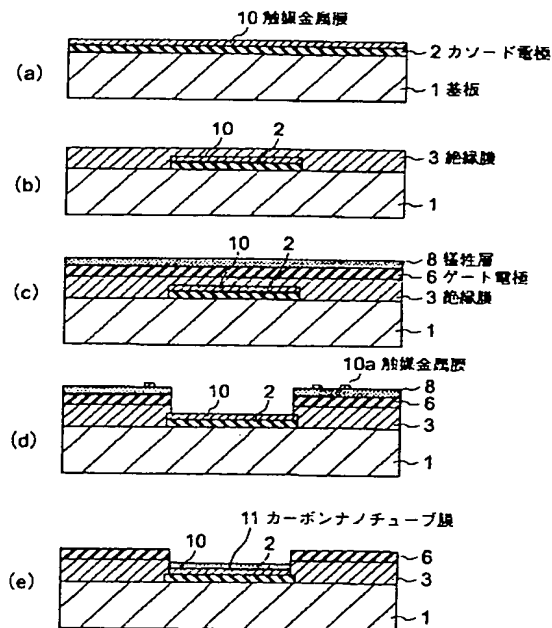
【図1】



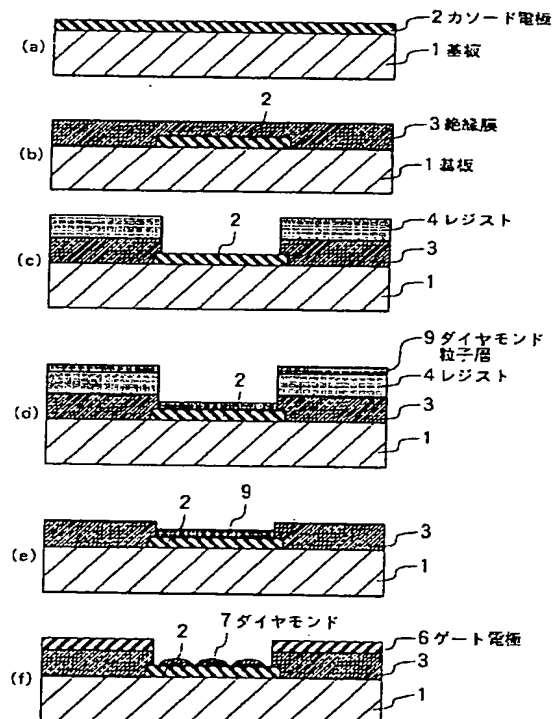
【図2】



【図4】



【図5】



【図3】

